

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-034634  
(43) Date of publication of application : 06. 02. 1996

(51) Int. Cl. C03C 3/093  
// G02F 1/1333

(21) Application number : 06-194939 (71) Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD  
(22) Date of filing : 26. 07. 1994 (72) Inventor : ONODA TAKUHIRO

**(54) GLASS SUBSTRATE EXCELLENT IN CHEMICAL RESISTANCE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a glass substrate not substantially contg. alkali metal oxides, excellent in chemical resistance, especially resistance to buffered hydrofluoric acid and preventing the occurrence of bubbles, foreign matter and stria at the time of melting.

CONSTITUTION: This glass substrate consists of, by weight 50-65% SiO<sub>2</sub>, 7-19% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-15% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2-18% CaO, 10.5-25% BaO, 0-10% SrO, 0-10% ZnO and 0.1-4% ZrO<sub>2</sub>, and alkali metal oxides, MgO and PbO are not substantially contained.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19. 01. 2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] At a weight percent, it is SiO<sub>2</sub> 50 - 65%, aluminum 2O<sub>3</sub> 7 - 19%, and B-2 O<sub>3</sub> 3 - 15%, CaO 2 - 18%, BaO 10.5 - 25%, SrO 0 - 10%, ZnO 0 - 10%, ZrO<sub>2</sub> Glass substrate which consists of 0.1 - 4% and is substantially characterized by not containing an alkali-metal oxide, and MgO and PbO and which was excellent chemical-resistant.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially, it excels in BAFFADO-proof fluoric acid nature, and this invention relates to melting nature, thermal resistance and chemical resistance, and the glass substrate that was suitable as the display boards, such as a liquid crystal display and an electroluminescence display, a filter, image sensors, or an amorphous-solar-cell substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of electronic industry, a glass substrate is used as transparent substrates, such as a liquid crystal display, image sensors, and a solar battery. A transparent electric conduction film, and an insulator layer and various semiconductor films are formed by these glass substrates, and various patterning as an electrical circuit is further made on a glass substrate by the technology of Fort Lee SOGURAFU. In processes, such as these membrane formation, semiconductor formation, and Fort Lee SOGURAFU, a glass substrate receives various heat histories and chemical treatments. For example, in the liquid crystal display of an active matrix method, a transparent electric conduction film and an insulator layer are formed on a glass substrate, on it, many semiconductor devices, such as an amorphous silicon, polycrystal silicon, and a metal, are arranged, and semiconductors, such as a transistor and diode, are formed of annealing etc.

[0003] A glass substrate receives the various chemical treatments by an acid or alkali solutions, such as hundreds of heat treatments, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and BAFFADO fluoric acid, etc. at these processes. Therefore, it is required that it should generally be satisfied [ with a glass substrate, especially the glass substrate used for a liquid crystal display ] of the following requirements.

[0004] \*\* Semiconductor devices, such as a silicon metallurgy group, will produce property degradation of dark specific resistance increasing, if influenced of alkali metal, such as Na. If the alkali-metal oxide contains in glass, in order to be spread on the semiconductor film with which alkali ion was formed during heat treatment and to cause degradation of a film property, don't contain an alkali-metal oxide substantially.

[0005] \*\* Since chemicals, such as acids, such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and BAFFADO fluoric acid, or an alkali solution, are used in the case of washing, resist exfoliation, or etching, excel in the Fort Lee SOGURAFU process of performing patterning of the various films formed on the substrate, chemical-resistant.

[0006] \*\* A glass substrate is heated by hundreds of times at processes, such as membrane formation and annealing. A thermal contraction is small in order to lose the patterning gap before and behind heat treatment. Namely, a strain point is high.

[0007] \*\* If air bubbles, the foreign matter, the stria, etc. are contained in glass, since it will become the defect of a display, melting nature and a moldability are good.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As glass for substrates, what consists of a soda lime glass, a hard borosilicate glass, and quartz glass is known conventionally. However, since a soda lime glass and a hard borosilicate glass contain an alkali-metal oxide so much, they do not satisfy the above-mentioned requirements for \*\*. Moreover, quartz glass does not contain an alkali-metal oxide, but although the

requirements for \*\*\*\* moreover described above are satisfied, there is a difficulty that cost is high.

[0009] An alkali-metal oxide is not contained from such a situation, but the alumino borosilicate glass of a SiO<sub>2</sub>-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO system (R shows an alkaline-earth-metal oxide) and the barium borosilicate glass of a SiO<sub>2</sub>-B-2 O<sub>3</sub>-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO system are developed as a low material of cost, and, generally it has spread.

[0010] However, the glass marketed as an alumino borosilicate glass is aluminum 2O<sub>3</sub>. Since it contains so much or MgO is contained, it is easy to produce nebula on the surface of a glass substrate by BAFFADO fluoric acid processing at the Fort Lee SOGURAFU process. That is, although the BAFFADO fluoric acid which added the ammonium fluoride as a buffer is used in fluoric acid down stream processing in order to perform stable processing, when a glass substrate is immersed in this BAFFADO fluoric acid, it is aluminum 2O<sub>3</sub> in glass. MgO, and the ammonium ion and fluorine ion in a solution react, and the nebula matter is formed on the surface of a glass substrate. If it cannot remove and removes compulsorily, since a dry area will occur on a substrate front face, it becomes impossible to use this nebula matter as a liquid crystal display substrate by easy washing.

[0011] In addition to the further above-mentioned problem, the glass of this system has high melting temperature, since devitrification temperature is high, melting and fabrication are difficult, and it is difficult to manufacture homogeneous glass without a foam, a foreign matter, a stria, etc. Therefore, although PbO may be made to contain as a fusing agent in glass, PbO evaporates from a melt front face at the time of glass melting, and has a possibility of polluting environment.

[0012] Moreover, if non-alkali carries out a barium borosilicate glass, there is 7059 by Corning, Inc. and it is marketed as a liquid crystal display substrate. This glass is aluminum 2O<sub>3</sub>. It is SiO<sub>2</sub>, although a content is low, and it is hard to produce nebula by BAFFADO fluoric acid, since MgO is not contained. Since there are few contents, sulfuric-acid-proof nature and hydrochloric-acid-proof nature are bad, and nebula and a dry area arise on a glass front face in oxidation treatment in the Fort Lee SOGURAFU process. There is also a fault that a strain point is still lower and it is inferior to thermal-contraction nature.

[0013] In JP,63-74935,A, such a standpoint to these people are non-alkali, and proposed the glass of the SiO<sub>2</sub>-B-2 O<sub>3</sub>-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-BaO system which contains neither MgO nor PbO. Although this glass is excellent in melting nature and thermal resistance and is mostly satisfied also about chemical resistance, the kind of BAFFADO fluoric acid is diversified in recent years, or the processing time is becoming long, and it is required that BAFFADO-proof fluoric acid nature should be raised more.

[0014] this invention solves the above-mentioned problem, and an alkali-metal oxide is not contained substantially and it aims at chemical resistance and the glass substrate [ in the time of melting ] with which are satisfied of the requirements for \*\* - \*\*, i.e., excel in BAFFADO-proof fluoric acid nature especially, and moreover offer glass substrates which are not produced, such as a foam, a foreign matter, and a stria.

[0015]

[Means for Solving the Problem] this invention person is ZrO<sub>2</sub> to SiO<sub>2</sub>-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B-2 O<sub>3</sub>-RO system glass. By carrying out specified quantity content, it finds out that BAFFADO-proof fluoric acid nature improves, and came to propose this invention.

[0016] Namely, the glass substrate excellent in the chemical resistance of this invention At a weight percent, they are SiO<sub>2</sub> 50-65% and aluminum 2O<sub>3</sub>. 7 - 19%, B-2 O<sub>3</sub> 3 - 15%, CaO 2 - 18%, BaO 10.5 - 25%, SrO 0 - 10%, ZnO 0 - 10%, ZrO<sub>2</sub> It consists of 0.1 - 4%, and is characterized by not containing an alkali-metal oxide, and MgO and PbO substantially.

[0017]

[Function] The reason which limited composition of the glass substrate of this invention as mentioned above is as follows.

[0018] SiO<sub>2</sub> Although it is the component which makes a strain point high and raises thermal resistance while raising the sulfuric-acid-proof nature and the hydrochloric-acid-proof nature of glass, if such an effect will not be acquired if the content becomes less than 50%, and it increases more than 65%, while elevated-temperature viscosity will become large and melting nature will become bad, it becomes easy to

come out of devitrification of a cristobalite, and it is easy to generate a devitrification foreign matter in glass.

[0019] aluminum 2O3 Although it is the component which suppresses devitrification of glass, if such an effect will not be acquired if the content becomes less than 7%, and it increases more than 19%, elevated-temperature viscosity will become large and melting nature will become bad. Moreover, while becoming easy to come out of devitrification of an anorthite and becoming easy to produce the defect of a devitrification foreign matter in glass, when it is immersed in BAFFADO fluoric acid, it becomes easy to generate nebula on a glass front face.

[0020] B-2 O3 If [ than 15% ] more [ the effect as a fusing agent will not be acquired if there are few the contents than 3% although it is the component which acts as a fusing agent and makes melting of glass easy, and ], while acid resistance will become bad, a strain point falls and thermal resistance and a high strain point are no longer obtained. Incidentally, originally, since an alkali free glass does not contain the alkali-metal oxide which is a fusing agent, melting is very difficult for it. As a fusing agent replaced with an alkali-metal oxide, although PbO is known, as described the point, since PbO has a possibility of evaporating from a melt front face at the time of glass melting, and polluting environment, it is not desirable.

[0021] Although it is the component which lowers elevated-temperature viscosity and makes melting easy while CaO lowers liquid phase temperature, such an effect will not be acquired if there are few the contents than 2%. Moreover, if it increases more than 18%, it will become easy to come out of devitrification of an anorthite, and will become easy to produce the defect of a devitrification foreign matter in glass. Moreover, when immersed in BAFFADO fluoric acid, it becomes easy to generate nebula on a glass front face.

[0022] Although BaO is a component which raises melting nature and a moldability, without spoiling the BAFFADO-proof fluoric acid nature of glass, such an effect will not be acquired if there are few the contents than 10.5%. Moreover, if [ than 25% ] more, a strain point will fall and thermal resistance will become bad.

[0023] Although SrO also has the same effect as BaO, if the content increases more than 10%, since devitrification nature increases, it is not desirable.

[0024] While devitrification nature of ZnO will increase if the content increases more than 10% although it is a component which raises acid resistance, a strain point falls and thermal resistance becomes bad.

[0025] ZrO2 Although it is the component which raises BAFFADO-proof fluoric acid nature, if [ than 4% ] more [ such an effect will not be acquired if there are few the contents than 0.1%, and ], since devitrification nature increases, it is not desirable.

[0026] in addition, this invention -- setting -- except for the above-mentioned component -- As 2O3, Sb 2O3, F2, Cl2, and SO3 etc. -- it is possible to make the usual clarifier contain

[0027] Moreover, in this invention, it is characterized by not containing an alkali-metal oxide, and MgO and PbO substantially besides limiting the content of each component as mentioned above. That is, an alkali-metal oxide degrades various kinds of films formed on a glass substrate, and the property of a semiconductor device. MgO becomes the cause which becomes cloudy when glass is immersed in BAFFADO fluoric acid. PbO evaporates at the time of glass melting, and has a possibility of polluting environment. Furthermore, it sets to this invention and is P2 O5 besides these components. Since glass colors and it becomes impossible to use as glass substrates, such as a display, when glass will be made to produce phase splitting, chemical resistance will be reduced, if contained, and CuO is contained, it is not desirable.

[0028]

[Example] Hereafter, based on an example, the glass substrate of this invention is explained in detail.

[0029] Tables 1 and 2 show the example of the glass substrate of this invention with the example of comparison.

[0030] each sample of front Naka and No.1-8 -- the example of this invention, and No. -- the sample of 9 and 10 is an example of comparison

[0031]

[Table 1]

(重量%)

試料No.	実施例					
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	55.0	58.0	52.0	58.0	57.0	58.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	15.5	14.0	15.0	10.0	11.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	9.0	8.5	5.0	3.0	5.5
CaO	5.5	4.0	7.0	7.0	18.0	7.0
BaO	14.5	11.0	18.0	12.0	11.0	14.5
SrO	4.0	1.5	0.5	—	—	1.0
ZnO	0.5	—	—	4.0	2.0	4.0
ZrO <sub>2</sub>	0.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
MgO	—	—	—	—	—	—
耐硫酸性	○	○	○	○	○	○
耐塩酸性	○	○	○	○	○	○
耐バッファード弾性	○	○	○	○	○	○
歪点 (°C)	650	665	660	670	675	650
10 <sup>2.5</sup> ボイズ温度 (°C)	1490	1540	1460	1520	1450	1480

[0032]

[Table 2]

(重量%)

試料No.	実施例		比較例	
	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	60.0	59.0	58.5	57.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	18.0	11.5	11.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	8.0	7.0	6.5
CaO	4.5	4.0	8.0	4.5
BaO	11.5	12.0	15.5	16.5
SrO	—	—	2.0	1.0
ZnO	—	—	1.5	2.0
ZrO <sub>2</sub>	1.0	1.0	—	—
MgO	—	—	—	1.5
耐硫酸性	○	○	○	○
耐塩酸性	○	○	○	○
耐バッファード弾性	○	○	△	×
歪点 (°C)	655	660	655	650
10 <sup>2.5</sup> ボイズ温度 (°C)	1530	1510	1470	1515

[0033] Each sample of a table was prepared as follows.

[0034] The raw material batch prepared so that it might become the composition first shown in a table was put into the platinum crucible, and it fused at 1550 degrees C for 16 hours, and after that, it was being begun on the carbon board to pour melting glass, and it was fabricated to the tabular. Subsequently, by carrying out optical polish of both sides of this tabular glass, the glass substrate was produced and sulfuric-acid-proof nature, hydrochloric-acid-proof nature, and BAFFADO-proof fluoric acid nature were evaluated by making this into a sample.

[0035] Sulfuric-acid-proof nature and hydrochloric-acid-proof nature observed and evaluated the state on the front face of glass, after being immersed in a sulfuric acid and hydrochloric-acid solution 10 80-degree C% of the weight in the sample for 24 hours. What does not have x and change in what the cloudy thing or the crack generated and the dry area has produced on the glass front face was made into O.

[0036] BAFFADO-proof fluoric acid nature observed and evaluated the state on the front face of glass, after being immersed in a 30-% of the weight ammonium fluoride and the BAFFADO fluoric acid which consists of fluoric acid 6% of the weight for 5 minutes in the sample. x and the thing in which nebula is accepted slightly were made into \*\*, and what is not cloudy at all was made into O for what is clearly cloudy.

[0037] Although the sample of 10 was excellent in sulfuric-acid-proof nature and hydrochloric-acid-proof nature in No.9 which are an example of comparison although each of each samples of an example was excellent in sulfuric-acid-proof nature, hydrochloric-acid-proof nature, and BAFFADO-proof fluoric acid nature so that clearly from a table, it was inferior to BAFFADO-proof fluoric acid nature.

[0038] Moreover, when the strain point of each sample was measured, each of each samples of an example is 650 degrees C or more, and was excellent in thermal resistance. It is 102.5 in order to investigate the elevated-temperature viscosity which furthermore serves as a standard of melting nature. When the temperature equivalent to a poise was measured, each of each samples of an example was as low as 1530 degrees C or less, and excellent in melting nature.

[0039]

[Effect of the Invention] Since the glass substrate of this invention does not contain an alkali-metal oxide substantially as mentioned above Since the property of the transparent electric conduction film formed on it, an insulator layer, and a thin film semiconductor is not spoiled, and it excels in sulfuric-acid-proof nature, hydrochloric-acid-proof nature, and BAFFADO-proof fluoric acid nature, and a strain point is high and it moreover excels in thermal resistance, it does not deteriorate by heat treatment or the chemical treatment which are received in processes, such as membrane formation, semiconductor formation, and Fort Lee SOGURAFU,, either. Melting is still easier, and since it is easy to obtain the homogeneous glass in which a foam, a devitrification foreign matter, a stria, etc. do not have liquid phase viscosity for a low reason, it is suitable as a liquid crystal display substrate, and can use for various uses, such as the display boards, such as electroluminescence, a filter, image sensors, or an amorphous-solar-cell substrate, widely besides it.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-34634

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 3/093

// G 0 2 F 1/1333

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平6-194939

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(22)出願日 平成6年(1994)7月26日

(72)発明者 小野田 卓弘

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 耐薬品性に優れたガラス基板

(57)【要約】

【目的】 実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、また耐薬品性、特に耐バッファード強酸性に優れ、しかも溶融時に気泡、異物、脈理等の生じないガラス基板を提供することを目的とする。

【構成】 重量百分率で、SiO<sub>2</sub> 50~65%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7~19%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3~15%、CaO 2~18%、BaO 10.5~25%、SrO 0~10%、ZnO 0~10%、ZrO<sub>2</sub> 0.1~4%からなり、実質的にアルカリ金属酸化物、MgO、PbOを含有しないことを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  7～19%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  3～15%、 $\text{CaO}$  2～18%、 $\text{BaO}$  10.5～25%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、 $\text{ZrO}_2$  0.1～4%からなり、実質的にアルカリ金属酸化物、 $\text{MgO}$ 、 $\text{PbO}$ を含有しないことを特徴とする耐薬品性に優れたガラス基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、溶融性、耐熱性および耐薬品性、特に耐バッファード弗酸性に優れ、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のディスプレイ基板、フィルター、イメージセンサーあるいはアモルファス太陽電池基板として適したガラス基板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子工業の分野では、液晶ディスプレイ、イメージセンサー、太陽電池等の透明基板としてガラス基板が使用される。これらのガラス基板には、透明導電膜や絶縁膜、各種半導体膜が成膜され、さらにフォトリソグラフの技術により電気回路としての種々のパターンニングがガラス基板上になされる。これらの成膜、半導体形成およびフォトリソグラフ等の工程においてガラス基板は、さまざまな熱履歴や薬品処理を受ける。例えばアクティブマトリックス方式の液晶ディスプレイでは、ガラス基板上に透明導電膜や絶縁膜が形成され、その上にアモルファスシリコン、多結晶シリコン、金属等の半導体素子が多数配列され、アニール等によってトランジスタやダイオード等の半導体が形成される。

【0003】これらの工程でガラス基板は、数百度の熱処理や硫酸、塩酸、バッファード弗酸などの酸あるいはアルカリ溶液等による種々の薬品処理を受ける。従ってガラス基板、特に液晶ディスプレイに用いられるガラス基板には、一般に次の要件を満足することが要求される。

【0004】①シリコンや金属等の半導体素子は、 $\text{Na}$ 等のアルカリ金属の影響を受けると、暗比抵抗が増大するなどの特性劣化を生じる。ガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されていると、熱処理中にアルカリイオンが形成された半導体膜に拡散し、膜特性の劣化を招くため、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないこと。

【0005】②基板上に成膜された各種膜のパターンニングを行うフォトリソグラフ工程では、洗浄、レジスト剥離あるいはエッチングの際に、硫酸、塩酸、バッファード弗酸等の酸あるいはアルカリ溶液等の薬品が使用されるため、耐薬品性に優れていること。

【0006】③成膜、アニール等の工程では、ガラス基板は、数百度に加熱される。熱処理前後のパターンニングずれをなくすため、熱収縮が小さいこと。すなわち歪

2

点が高いこと。

【0007】④ガラス中に気泡、異物、脈理等が含まれていると、ディスプレイの欠陥となるため、溶融性、成形性が良いこと。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来より基板用ガラスとしては、ソーダ石灰ガラス、硬質硼珪酸ガラスおよび石英ガラスからなるものが知られている。しかしながらソーダ石灰ガラスや硬質硼珪酸ガラスは、アルカリ金属酸化物を多量に含有するため、上記した①の要件を満たさない。また石英ガラスは、アルカリ金属酸化物を含有せず、しかも上記した②③の要件を満足するが、コストが高いという難点がある。

【0009】このような事情からアルカリ金属酸化物を含有せず、コストの低い材料として、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ 系 ( $\text{R}$ は、アルカリ土類金属酸化物を示す) のアルミニノ硼珪酸ガラスや $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ 系のバリウム硼珪酸ガラスが開発され、一般に普及している。

【0010】しかしながらアルミニノ硼珪酸ガラスとして市販されているガラスは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を多量に含有したり、 $\text{MgO}$ を含有するため、フォトリソグラフ工程でのバッファード弗酸処理によってガラス基板の表面に白濁が生じやすい。つまり弗酸処理工程では、安定した処理を行うため、緩衝剤として弗化アンモニウムを加えたバッファード弗酸が使用されるが、このバッファード弗酸にガラス基板が浸漬されると、ガラス中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{MgO}$ と、溶液中のアンモニウムイオンや弗素イオンとが反応し、ガラス基板の表面に白濁物質が形成される。

【0011】この白濁物質は、簡単な洗浄では除去できず、また強制的に除去すると、基板表面に荒れが発生するため、液晶ディスプレイ基板として使用することができなくなる。

【0012】さらに上記の問題に加え、この系のガラスは溶融温度が高く、失透温度が高いために溶融、成形が困難であり、気泡、異物、脈理等のない均質なガラスを製造することが難しい。そのためガラス中に融剤として $\text{PbO}$ を含有させる場合があるが、 $\text{PbO}$ はガラス溶融時に融液表面から蒸発し、環境を汚染する虞れがある。

【0013】また無アルカリのバリウム硼珪酸ガラスとしては、コーニング社製7059があり、液晶ディスプレイ基板として市販されている。このガラスは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が低く、 $\text{MgO}$ を含有しないため、バッファード弗酸によって白濁を生じにくいが、 $\text{SiO}_2$ の含有量が少ないため、耐硫酸性や耐塩酸性が悪く、フォトリソグラフ工程中の酸化処理でガラス表面に白濁や荒れが生じる。さらに歪点が低く、熱収縮性に劣るという欠点もある。

【0014】このような見地から本出願人は、特開昭63-74935号公報において、無アルカリで、 $\text{MgO}$ や $\text{PbO}$ を含有しない $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

—CaO—BaO系のガラスを提案した。このガラスは、溶融性、耐熱性に優れ、耐薬品性についてもほぼ満足するものであるが、近年、バッファード弗酸の種類が多様化したり、処理時間が長くなりつつあり、耐バッファード弗酸性をより向上させることが要求されている。

【0014】本発明は、上記の問題を解決し、①～④の要件を満足するガラス基板、すなわち実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、また耐薬品性、特に耐バッファード弗酸性に優れ、しかも溶融時に気泡、異物、脈理等の生じないガラス基板を提供することを目的とする。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—RO系ガラスにZrO<sub>2</sub>を所定量含有させることによって耐バッファード弗酸性が向上することを見いだし、本発明を提案するに至った。

【0016】すなわち本発明の耐薬品性に優れたガラス基板は、重量百分率で、SiO<sub>2</sub> 50～65%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7～19%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3～15%、CaO 2～18%、BaO 10.5～25%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%、ZrO<sub>2</sub> 0.1～4%からなり、実質的にアルカリ金属酸化物、MgO、PbOを含有しないことを特徴とする。

## 【0017】

【作用】本発明のガラス基板の組成を上記のように限定した理由は、次のとおりである。

【0018】SiO<sub>2</sub>は、ガラスの耐硫酸性や耐塩酸性を向上させると共に、歪点を高くして耐熱性を向上させる成分であるが、その含有量が50%より少なくなると、このような効果が得られず、また65%より多くなると、高温粘性が大きくなつて溶融性が悪くなると共に、クリストバライトの失透が出やすくなり、ガラス中に失透異物が発生しやすい。

【0019】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、ガラスの失透を抑える成分であるが、その含有量が7%より少なくなると、このような効果が得られず、また19%より多くなると、高温粘性が大きくなり、溶融性が悪くなる。また灰長石の失透が出やすくなり、ガラス中に失透異物の欠陥が生じやすくなると共に、バッファード弗酸に浸漬した時、ガラス表面に白濁が発生しやすくなる。

【0020】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、融剤として作用し、ガラスの溶融を容易にする成分であるが、その含有量が、3%より少ないと、融剤としての効果が得られず、15%より多いと、耐酸性が悪くなると共に、歪点が低下して耐熱性、高歪点が得られなくなる。因に、本来、無アルカリガラスは、融剤であるアルカリ金属酸化物を含まないため、溶融が非常に難しい。アルカリ金属酸化物に代わる融剤としては、PbOが知られているが、先記したようにPbOは、ガラス溶融時に融液表面から蒸発し、環境

を汚染する虞れがあるため好ましくない。

【0021】CaOは、液相温度を下げると共に、高温粘度を下げる容易にする成分であるが、その含有量が、2%より少ないと、このような効果が得られない。また18%より多くなると、灰長石の失透が出やすくなり、ガラス中に失透異物の欠陥が生じやすくなる。またバッファード弗酸に浸漬した時にガラス表面に白濁が発生しやすくなる。

【0022】BaOは、ガラスの耐バッファード弗酸性を損なうことなく、溶融性、成形性を高める成分であるが、その含有量が、10.5%より少ないと、このような効果が得られない。また25%より多いと、歪点が低下して耐熱性が悪くなる。

【0023】SrOも、BaOと同様の効果があるが、その含有量が10%より多くなると、失透性が増すため好ましくない。

【0024】ZnOは、耐酸性を向上させる成分であるが、その含有量が10%より多くなると、失透性が増すと共に、歪点が低下して耐熱性が悪くなる。

【0025】ZrO<sub>2</sub>は、耐バッファード弗酸性を向上させる成分であるが、その含有量が0.1%より少ないと、このような効果が得られず、4%より多いと、失透性が増加するため好ましくない。

【0026】尚、本発明においては、上記成分以外にも、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>等の通常の清澄剤を含有させることができある。

【0027】また本発明では、上記のように各成分の含有量を限定する以外に、アルカリ金属酸化物、MgO、PbOを実質的に含有しないことを特徴としている。すなわちアルカリ金属酸化物は、ガラス基板上に形成される各種の膜や半導体素子の特性を劣化させる。MgOは、ガラスがバッファード弗酸に浸漬された時に白濁する原因となる。PbOは、ガラス溶融時に蒸発し、環境を汚染する虞れがある。さらに本発明においては、これらの成分以外にも、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有すると、ガラスに分相を生じさせ、耐薬品性を低下させ、CuOを含有すると、ガラスが着色してディスプレイ等のガラス基板として使えなくなるため好ましくない。

## 【0028】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明のガラス基板を詳細に説明する。

【0029】表1、2は、本発明のガラス基板の実施例を比較例と共に示したものである。

【0030】表中、No. 1～8の各試料は、本発明の実施例、No. 9、10の試料は、比較例である。

## 【0031】

## 【表1】

(重量%)

試料No.	実施例					
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	55.0	58.0	52.0	56.0	57.0	58.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	15.5	14.0	15.0	10.0	11.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	8.0	6.5	5.0	3.0	5.5
CaO	5.5	4.0	7.0	7.0	16.0	7.0
BaO	14.5	11.0	18.0	12.0	11.0	14.5
SrO	4.0	1.5	0.5	—	—	1.0
ZnO	0.5	—	—	4.0	2.0	4.0
ZrO <sub>2</sub>	0.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
MgO	—	—	—	—	—	—
耐硫酸性	○	○	○	○	○	○
耐塩酸性	○	○	○	○	○	○
耐バッファード弗酸性	○	○	○	○	○	○
歪点 (℃)	650	665	660	670	675	660
10 <sup>2.5</sup> ボイズ温度 (℃)	1490	1540	1460	1520	1450	1480

【0032】

【表2】

(重量%)

試料No.	実施例		比較例	
	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	60.0	59.0	58.5	57.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	16.0	11.5	11.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	8.0	7.0	6.5
CaO	4.5	4.0	6.0	4.5
BaO	11.5	12.0	15.5	18.5
SrO	—	—	2.0	1.0
ZnO	—	—	1.5	2.0
ZrO <sub>2</sub>	1.0	1.0	—	—
MgO	—	—	—	1.5
耐硫酸性	○	○	○	○
耐塩酸性	○	○	○	○
耐バッファード弗酸性	○	○	△	×
歪点 (℃)	655	660	655	660
10 <sup>2.5</sup> ボイズ温度 (℃)	1530	1510	1470	1515

【0033】表の各試料は、次のようにして調製した。

【0034】まず表に示す組成となるように調合した原  
料バッチを白金ルツボに入れて1550℃で16時間溶  
融し、その後、溶融ガラスをカーボン板上に流し出して

板状に成形した。次いで、この板状ガラスの両面を光学研磨することによってガラス基板を作製し、これを試料として耐硫酸性、耐塩酸性および耐バッファード弗酸性を評価した。

【0035】耐硫酸性および耐塩酸性は、試料を80℃の10重量%硫酸および塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス表面の状態を観察して評価した。白濁しているもの、あるいはクラック等が発生してガラス表面に荒れが生じているものを×、変化がないものを○とした。

【0036】耐バッファード弗酸性は、試料を30重量%弗化アンモニウム、6重量%弗酸からなるバッファード弗酸に5分間浸漬した後、ガラス表面の状態を観察して評価した。明らかに白濁しているものを×、わずかに白濁が認められるものを△、全く白濁していないものを○とした。

【0037】表から明らかなように、実施例の各試料は、いずれも耐硫酸性、耐塩酸性および耐バッファード弗酸性に優れていたが、比較例であるNo. 9と10の試料は、耐硫酸性と耐塩酸性は優れていたが、耐バッファード弗酸性に劣っていた。

【0038】また各試料の歪点を測定したところ、実施例の各試料は、いずれも650℃以上であり、耐熱性に優れていた。さらに溶融性の目安となる高温粘性を調べるため、10<sup>2.5</sup>ボイズに相当する温度を測定したところ、実施例の各試料は、いずれも1530℃以下と低く、溶融性に優れていた。

【0039】【発明の効果】以上のように本発明のガラス基板は、実

質的にアルカリ金属酸化物を含有しないため、その上に形成される透明導電膜、絶縁膜および薄膜半導体の特性を損なうことがなく、また耐硫酸性、耐塩酸性および耐バッファード弗酸性に優れ、しかも歪点が高く、耐熱性に優れているため、成膜、半導体形成およびフォトリソグラフ等の工程において受ける熱処理や薬品処理によつても変質することがない。さらに溶融が容易で、液相粘

度が低いため、気泡、失透異物、脈理等のない均質なガラスが得やすいため、液晶ディスプレイ基板として好適であり、それ以外にもエレクトロルミネッセンス等のディスプレイ基板、フィルター、イメージセンサーあるいはアモルファス太陽電池基板等の各種用途に広く利用できる。